

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
AN 1976-35154X [19] WPIX

TI Modified tetrafluoroethylene polymer prodn - obt'd by copolymerisation with
chlorotrifluoro-ethylene.

DC A14

PA (DAIK) DAIKIN KOGYO KK

CYC 1

PI JP 51036291 A 19760327 (197619)*

JP 56026242 B 19810617 (198128) <--

PRAI JP 1974-104149 19740909

AN 1976-35154X [19] WPIX

AB JP 51036291 A UPAB: 19930901

Modified tetrafluoroethylene polymer contg. 0.001-2 mole %
chlorotrifluoroethylene is obt'd. by polymn of tetrafluoroethylene in the
presence of chlorotrifluoroethylene, polymsn. initiator and dispersion aid
in an aq. medium. The chlorotrifluoroethylene is added to the system so
that $\geq 50\%$ of the chlorotrifluoroethylene is in outer core of polymer
particles, which corresponds 30% of the total polymer, and ≥ 0.01 mole%
chlorotrifluoroethylene is in outer portion of the polymer particles and
corresponds to 10% of the total polymer.

⑫特許公報(B2) 昭56-26242

⑬Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和56年(1981)6月17日

C 08 F 214/26

7102-4J

発明の数 1

(全8頁)

1

2

⑯変性テトラフルオロエチレン重合体の製造方法

発明の詳細な説明

⑰特 願 昭49-104149

⑱出 願 昭49(1974)9月9日

公 開 昭51-36291

⑳昭51(1976)3月27日

㉑発 明 者 麓省三

吹田市山手町4丁目2-33

㉒発 明 者 清水哲夫

大阪市阿倍野区長池町16番9号

㉓発 明 者 市場茂

吹田市日の出町26-7

㉔出 願 人 ダイキン工業株式会社

大阪市北区梅田1丁目12番39号新

阪急ビル

㉕代 理 人 弁理士 三枝英二

㉖引用文献

米国特許 3759883(US,A)

㉗特許請求の範囲

1 テトラフルオロエチレンと変性剤としてのクロロトリフルオロエチレンとを重合開始剤と分散剤とを含む水性媒体中において重合させ、0.001~2モル%のクロロトリフルオロエチレンを含有する平均粒子径約0.2~0.5ミクロンのコロイド状粒子からなる変性テトラフルオロエチレン重合体を製造するに際し、(1)各コロイド状粒子の中心部であつて、重量にして全体の70%に相当する粒子の中心核部分にクロロトリフルオロエチレンが50%未満存在するように、かつ(2)各コロイド状粒子の表層部分であつて、重量にして全体の10%相当する粒子外殻部分はつねに少なくとも0.01モル%濃度でクロロトリフルオロエチレンが存在するようにクロロトリフルオロエチレンを重合系に導入することを特徴とする変性テトラフルオロエチレン重合体の製造方法。

本発明は改善されたペースト押出加工性を有する変性テトラフルオロエチレン重合体の製造方法に関する。

5 テトラフルオロエチレン(以下TFEと称す)を乳化重合して得られる水性分散体から固形分を凝析して製造されるTFE重合体のファインパウダーは、これに液体潤滑剤を混合して押出機より比較的細いロッドやチューブを押出す成形方法であるペースト押出法に使用される。こうして得られる押出物はロール圧延によりテープに加工されいわゆる生テープとして使用されたりチューブなどの場合は最終的に焼成されて成形品となる。

工業的な意味からペースト押出はできるだけ能率よく高い生産性の下に実施できること、押出物を焼成して得られる成形品の強度がすぐれていることが必要である。この中、まず生産性の点から重視されるものに押出の際の絞り比がある。これは押出機のダイの出口における断面積(S)に対

20 する押出粉末が充填されるシリンダーの断面積(S)の比率(S/s)で表わされ、一回の押出作業でできるだけ大量の粉末をシリンダーに仕込んで押出をするために絞り比の高いことが望ましい。絞り比は押出速度などの押出条件を一定にして測定比較されるが、その可能な上限値はTFE重合体ファインパウダーの種類によつてかなり大きく異なることが認められている。そして絞り比が粉末の能力を超えたときには押出物が蛇行したりスパイラル状になつたり、また表面や内部に剪断力の作用によるクラックを生じたりし、さらに押出中に押出物が切断されたりして正常な押出物を得ることができない。さらに、同じく生産性の上から押出の際の押出圧力が高くないことも重要なことである。高い絞り比で押出をすることができても、高い押出圧力を必要とするときは生産性の上で決して好ましくはないからである。押出における絞り比や押出圧力は押出の際の押出速

3

度と深い関係を有しており、押出速度が大きいほど押出圧力は上昇し、可能な絞り比の値は低下する。

つぎにペースト押出における生産性とともに出物の焼成後の強度が大であることも重要なことである。高い絞り比で押出を行なうためにTFE重合体の粒子は押出ダイの中で力を受けて押出方向に配列する。そのため焼成後も成形品の引張強度は押出方向には大であるが押出方向に直角の方向には小となる傾向にあり、高い機械的性質が要求される成形品や、とくに内圧のかかるパイプとして使用される場合にはこのような押出直角方向の強度も十分に高くなければならない。

このようなペースト押出性や焼成物の特性は大部分使用されるTFE重合体の種類に支配されるものである。たとえばTFEの単独重合体のフラインパウダーは、絞り比、押出圧力等押出性の点で不満足なものである。したがってこれを改善するためにTFE重合体を変性することが種々試みられている。その一つは特公昭37-4643号明細書に示されるごとくTFEの重合の際重合系中に、メタノール、プロパン、プロピレン、プロピオン酸のような変性剤、ヘキサフルオロプロピレンのようなパーフルオロアルキルトリフルオロエチレンまたはオキシパーフルオロアルキルトリフルオロエチレンのような共重合性単量体を存在させて重合を行うことによりTFE重合体を変性する方法である。この方法で得られるTFE重合体のフラインパウダーは比較的低い押出圧力の下で1600というような高い絞り比により押出することができる点ではペースト押出性の改善されたものである。しかしこれを焼成して得られる成形品の強度が十分でなく、とくに押出直角方向の強度が低くパイプの場合それが大きな欠点となる。ペースト押出性を改善するためTFE重合体を変性する他の方法としては英国特許第1253598号明細書に示される方法がある。この方法はフッ素以外のハロゲンで置換されたハロエチレンを、TFE重合体が重合系中に5～15重量パーセント生成するまで重合系中に存在せしめこれを種ポリマーとして第二の反応器でTFE重合体が重合系中に15～40重量パーセント生成するまでTFEを単独重合させる方法である。この方法で得られる重合体のペースト押出

4

における絞り比は単独重合体に比して改良されるものの未だ不十分で、とくに高速押出の場合には高い押出圧が必要になり、約1000以上の高い絞り比の下では高速の押出は全く不能になるという問題を有している。この方法のもう一つの問題点は重合体の収率が低いことであつて、収量を上げるために種々の添加物を加えることが試みられているが本質的な向上は達せられていない。

本発明の目的は以上のような公知のペースト押出用TFE重合体の欠点を改良し、高い押出性と機械的性質のすぐれた成形品の得られる新しいTFE重合体を提供することにある。

平均粒子径約0.2～0.5ミクロンのコロイド状粒子からなる変性テトラフルオロエチレン重合体を製造するに際し、(1)各コロイド状粒子の中心部であつて、重量にして全体の70%に相当する粒子の中心核部分にクロロトリフルオロエチレンが50%未満存在するように、かつ(2)各コロイド状粒子の表層部分であつて、重量にして全体の10%に相当する粒子外殻部分にはつねに少くとも0.01モル%濃度でクロロトリフルオロエチレンが存在するようにクロロトリフルオロエチレンを重合系に導入することによつて達成される。

本発明の方法は分散剤の存在下に行なわれる乳化重合であり、重合体は水中コロイド状分散体として得られ、重合体粒子の平均粒子径はほぼ0.2～0.5ミクロンの範囲にある。この分散体を凝析することによつて重合体を粉末として取得することができる。これらの本発明で製造される重合体は、全体として0.001～2モル%の共重合されたクロロトリフルオロエチレンを含有するものであるが、各粒子はクロロトリフルオロエチレンの50%未満が粒子の中心部であつて、重量にして全体の70%に相当する粒子の中心核部分に存在し、かつ粒子の表層部分であつて、重量にして全体の10%に相当する粒子外殻部分にはクロロトリフルオロエチレンがつねに0.01モル%濃度で存在する構造を有している。

このように本発明のテトラフルオロエチレン重合体は変性剤としてのクロロトリフルオロエチレン成分の含有量は比較的低い、それがとくに粒子の中心核以外の部分に比較的高い濃度で含有されている特徴を有し、そのためにこの重合体は各種の物理的・機械的性質、とくに耐熱性、耐薬品

5

性等においては単重合体とはほとんど変りがないにもかかわらず、ペースト押出において比較的低い押出圧力の下に高い絞り比と高い押出速度とを実現することができ、その結果高い機械的強度の成形品が得られるという特徴を有している。本発明重合体のペースト押出成形品はとくに押出直方向の引裂き強度に優れており、内圧のかかるパイプとして広い用途を有している。

更に一般に従来の高絞り比用の粉末は、低い絞り比たとえば絞り比100以下では連続した押出物が得られ難くなる傾向があるが、本発明の粉末はこの様な欠点の無いことも特徴である。

本発明の重合の一般的な実施方法について説明する。重合は温度調節機構を備えた重合槽に脱イオン水を入れ、ここへ分散剤および重合開始剤を加えて温度調節をしたのち、テトラフルオロエチレンを一定圧力まで圧入し攪拌することによつて重合を開始する。重合温度は0~100℃の範囲が適当である。重合圧力は1~100kg/cm²(G)とくに3~50kg/cm²(G)が好ましい。重合槽の圧力はテトラフルオロエチレンの蒸気圧によつて維持される。重合の進行にしたがつてテトラフルオロエチレンが消費され圧力は低下するので、それに応じてテトラフルオロエチレンを導入して内圧を維持する。

クロロトリフルオロエチレンの重合系への導入方法は、例えばテトラフルオロエチレン貯槽と重合槽との中間に小形の容器を設け、ここにクロロトリフルオロエチレンをあらかじめ必要量計算して封入したのちテトラフルオロエチレンの導入の際同時に重合槽へ仕込む方法をとることができる。

本発明方法においてはクロロトリフルオロエチレンは必ずしも重合初期から重合槽中に存在させる必要はないが、実質的な重合が開始されるときにクロロトリフルオロエチレンが少量存在することによつてテトラフルオロエチレン単独で重合を開始するときよりもいつそう均一な大きさのしかも形状が丸い粒子が形成されやすく、これが核となつて重合が進行し最終の取得粒子の形も比較的均一な大きさの球状となり、ペースト押出法による影響を与えることから、クロロトリフルオロエチレンの一部は重合初期から重合系に存在させることが推奨される。

本発明法の特徴は生成重合体粒子中にクロロ

6

リフルオロエチレンが特定の割合で且つ特定の場所に含有されていることであるが、そのためにはこの単量体がテトラフルオロエチレンとはほぼ等しい共重合性を有していることを利用して、重合系中の単量体組成を目的とする重合体粒子の構造と等しく維持すればよい。すなわち消費されるクロロトリフルオロエチレンの少くとも50%は重合すべきテトラフルオロエチレンの70重量%が重合した時期より後、好ましくはその直後に重合系中に存在させるようにすればよい。この場合、クロロトリフルオロエチレンは反応性に富むために重合が70%進行した直後に重合系に存在するクロロトリフルオロエチレンはその大部分が重合して生成重合体中に導入されるからである。

さらに本発明においてテトラフルオロエチレンの90%が重合した後の重合体粒子の外殻部分に少くとも0.01モル%のクロロトリフルオロエチレンを存在させることが重要であるが、そのためには製造工程において、重合のこの期間、常に少くとも0.01モル%のクロロトリフルオロエチレンが重合系に存在するようにすればよい。この条件が満足されているかどうかは、この期間中に重合槽中の残留ガスをガスクロマトグラフ分析することによつて確認することができる。重合途中において生成しつつある重合体の組成もこれと同じ原理で重合槽中の単量体ガス相を採取分析することによつて知ることができる。またこの方法に従つて生成重合体粒子の構造を決定することができるが、このような推論が可能であるのは、本発明の重合において生成する重合体の粒子数は途中で増加しない、すなわち重合はもつぱら重合初期に生成した粒子の数が変わらず、各粒子の直径が増大することによつて進行することに基づくものである。

なお変性剤クロロトリフルオロエチレンを重合の途中で導入すると、通常その直後は全重合速度が急激に低下する。その結果重合時間が長くなるが、導入時期をできるだけ遅らせたり、導入量を必要最小限に止めるならば、全重合時間が大きな影響を受けることはない。

本方法に使用される重合開始剤はラジカル発生源のある有機および無機過酸化物や、過硫酸塩等公知のものを使用することができ、また電離性放射線によつて反応を開始させることもできる。分

7

散剤としてはポリフルオロアルキル系化合物の水溶性塩類である陰イオン界面活性剤が好適であつて、具体的にはたとえばパーフルオロオクタン酸あるいはオメガハイドロパーフルオロノナン酸等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等である。その使用割合は通常重合水に対して0.01~10重量%、とくに0.05~5重量%の範囲である。

本発明の重合においては、生成重合体の分散安定性を向上するための分散安定剤を共存させることが望ましく、その代表例として炭素数12以上の飽和炭化水素を例示することが出来る。ただし電離放射線により重合反応を行なわせる場合には気相における非分散性重合体の副生を防止し、且つ重合反応速度を増大させるために重合条件において液状の飽和炭化水素を重合系へ添加すること15が適当である。

重合反応は水性媒体中の重合体濃度が25~40重量%の範囲となつた後終了させる。濃度がさらに高くなると生成重合体が凝析を起し、均一な性状の重合体が得られなくなるからである。重合終了後槽中のテトラフルオロエチレンを主とした単量体を排気し、重合槽を冷却する。かくして変性テトラフルオロエチレン重合体の水性分散体20が得られ、これを適度に希釈し、凝析して乾燥すれば重合体粉末(ファインパウダー)が得られる。なお凝析の際またはその後に造粒工程を加えることによつて生成重合体を整粒すれば種々の取扱に便利である。

本発明で得られるテトラフルオロエチレン重合体中のクロロトリフルオロエチレン含有量は赤外線吸収分析により周波数 957 cm^{-1} の -C-C- にもとづく吸収バンドから決定することができる。また重合体各粒子の中心部から外殻までの分布は、前述のように重合過程における気相の分析から知ることでもできるが、同じく重合過程で数回重合体をサンプリングし、そのクロロトリフルオロエチレンの含有量を同じく赤外分析して知ることでも25きる。

本発明において重合体のベスト押出性能は次の方法によつて測定される。重合体粉末83重量部をイソパラフィンを主体とした炭化水素系潤滑剤「アイソパー-E」(商標、沸点約 125°C)17重量部とよく混和し、これを下端にダイをと30りつけた内径3.18mmのシリンダーに充填する。

8

ダイは絞り角度 30° で下端に内径0.8mm、ランド長7mmのオリフィスを有する。次に重合体混和物を上部からラムによりラムスピード50mm/分の下にオリフィスより押出し、押出中の圧力を記録紙に自動記録する。押出圧力は最初急上昇してピークを作つたのち徐々に下降し数分後に一定となるから、このときの圧力をこの粉末の押出圧力として求める。なお上記のダイの絞り比は1600であるが、このダイを変えることによつて他の絞り比についても試験することができる。例えば後記実施例においてはこの方法により絞り比36および910等についても押出試験を行なつた。

次に実施例を示し本発明をさらに説明する。

実施例 1~9

攪拌機を有し、外部に温度調節用ジャケットを有する水40ℓを収容することのできるオートクレーブに脱イオン脱酸素した水15ℓとパラフィンワックス750gおよび分散剤、パーフルオロオクタン酸アンモニウムと重合開始剤ジコハク酸過氧化物(以下DSPと略記)とを第1表記載の所定量で充填し、第1表の各温度に温度調節を行ないつつ空間を窒素ガスで数回置換したのちテトラフルオロエチレンを内圧 $8.0\text{ kg/cm}^2\text{G}$ となるまで圧入する。なおこのとき同時にクロロトリフルオロエチレン(CTFE)の第1表記載量を導入する。これを攪拌しつつDSP添加から1時間後に過硫酸アンモニウム(以下APSと略記)の第1表記載量を添加する。APSを添加したとき実質的35重合が開始され圧力が低下しはじめる。内圧が $7.0\text{ kg/cm}^2\text{G}$ となつたならテトラフルオロエチレンを $8.0\text{ kg/cm}^2\text{G}$ となるまで圧入し、このように圧力降下-再加圧の操作をくり返して重合を進め、50回目(ただし2例のみ)および61回目の再加圧の際にクロロトリフルオロエチレンを第1表記載の量添加する。このクロロトリフルオロエチレン途中仕込の時期は重合体の最終生成量に対してそれぞれ約70重量%および85重量%のときに相当する。

こうして合計71回目の再加圧の後圧力低下したとき重合を終了する。重合終了時にオートクレーブ中のガスをガスクロマトグラフにより検査するとクロロトリフルオロエチレンはいずれも0.01モル%をこえる十分な量で検出された。

以上の方法によつて第1表に示す9例の重合を

行なつた。得られたテトラフルオロエチレン分散体の濃度は第 2 表のとおりである。また、この分散体中の重合体粒子の粒子径を測定して第 2 表の結果が得られた。

次にこの分散体を凝析、洗滌、乾燥して粉末を得る。この粉末の赤外線吸収スペクトル分析により測定した重合体中のクロロトリフルオロエチレンの含有量は第 2 表のとおりである。

最後に、得られた各粉末について、絞り比 3 6、9 1 0 および 1 6 0 0 のときのペースト押出性能を調べたところ第 2 表の結果が得られた。またこれらのうち安定した一定の押出圧力を示したときの押出物の外観を判定した結果を次の記号によつて第 2 表に付記する。

○：押出物の表面がなめらかで、蛇行もしていない

△：押出可能であるが、やや蛇行している

×：押出物が不連続かもしくは極度に蛇行している

第 2 表に見るとおり、上記の方法で製造された重合体のペースト押出性能は、押出圧力があまり高くならず均一な性状の押出物が得られる点でいずれも良好である。

比較例 1～5

上記実施例と同様の条件において変性剤を全く使用しない場合（比較例 1）、変性剤の粒子の外殻部分への配合割合がきわめて少ない場合（比較例 2、3）、粒子中心部にだけ変性剤が存在し、中心部以外の部分には実質的に存在しない場合（比較例 4）および変性剤としてクロロトリフルオロエチレン（CTFE）に代えヘキサフルオロプロピレン（HFP）を用いた場合（比較例 5）についてテトラフルオロエチレンの乳化重合を行なつ

た。

各例の重合条件を第 3 表に示すが、表示以外の条件は実質的に実施例 1～9 と同一である。なお比較例 3 では重合終了後のオートクレーブ内残存ガス中のクロロトリフルオロエチレンの濃度は 0.001 モル%であつた。また比較例 5 は特公昭 3 7 - 4 6 4 3 号明細書の方法に従い変性剤としてヘキサフルオロプロピレンを用いたものである。

以上の生成重合体のペースト押出性能は、第 4 表に示すとおり、いずれも押出圧力が高く、比較例 1～3 の重合体の場合は、すべて、絞り比 1 6 0 0 において押出物が連続せず押出圧力も押出の際上下に大きく変化しきわめて不安定であつた。比較例 5 の粉末はすべての絞り比に於いて押出することが出来るが、いずれも押出圧力が高く、特に絞り比 3 6 の場合の押出物の強度は弱くて、切断し易く、取扱い性に劣つたものであつた。

比較例 6～8

内容積 1.5 l のガラス製反応器に水 7 5 0 ml を入れ、その他は実施例 1～9 に従うとともに第 5 表の条件と同じ条件下でテトラフルオロエチレンの重合を行つた。ただし比較例 6 はテトラフルオロエチレンの仕込回数を 2 4 回で止めた。その結果、第 6 表のとおり生成重合体の粒子径はよりこまかいものが得られた。

また比較例 7 および 8 は同じ反応器に比較例 6 で得られた変性テトラフルオロエチレン重合体 2 5 g を含有する水性分散体を入れ、テトラフルオロエチレンの仕込回数を 4 6 とし、その他の条件は比較例 6 および第 5 表に示したとおりの重合条件の下に重合を行なつた。

比較例 7 および 8 で得られた重合体の押出性能の測定結果は第 6 表のとおりである。

11

12

第 1 表

	番 号	重 合 条 件							
		重合開始剤		温度 (℃)	分散剤 (%)	変性剤の 種類	変 性 剤 使 用 量		
		DSP (%)	APS (%)				初期仕込量 (モル)	途 中 仕 込	
								時期(%), 量(モル)	
実施例	1	1.5 0	0.1 5	8 5	2 3	CTFE	0.0 1 0	8 5	0.1 0 0
	2	1.5 0	0.1 5	8 5	2 3	CTFE	0	8 5	0.1 0 0
	3	1.5 0	0.1 5	8 5	2 3	CTFE	0.0 1 0	7 0 8 0	0.0 5 0 0.0 5 0
	4	1.0 0	0.1 0	8 5	2 3	CTFE	0.0 2 0	8 5	0.2 0 0
	5	1.0 0	0.1 0	8 5	2 5	CTFE	0.1 0 0	8 5	1.0 0 0
	6	1.5 0	0.1 5	8 5	2 3	CTFE	0.0 5 0	8 5	0.5 0 0
	7	1.5 0	0.1 5	8 3	2 3	CTFE	0	8 5	0.5 0 0
	8	1.5 0	0.1 5	8 3	2 3	CTFE	0.0 5 0	7 0 8 5	0.2 5 0 0.2 5 0
	9	1.5 0	0.1 5	8 7	2 3	CTFE	0.0 0 5	8 5	0.0 5 0

第 2 表

	番号	生 成 物			ペースト押出性能			
		濃 度 (%)	平均粒径 (ミクロン)	変性剤含有量 (重量%)	押出圧力 (kg/cmG)			押出物外観
					絞り比 3.6	絞り比 9.10	絞り比 16.00	
実施例	1	31.7	0.260	0.17	18.7	400	560	○
	2	33.0	0.290	0.15	17.8	380	530	○
	3	31.1	0.261	0.18	18.4	410	567	○
	4	33.0	0.240	0.33	17.0	380	510	○
	5	31.0	0.205	1.71	—	345	500	△
	6	31.0	0.225	0.85	—	360	505	○
	7	31.0	0.288	0.77	—	330	480	△
	8	31.0	0.230	0.86	—	365	500	○
	9	32.0	0.246	0.08	17.4	460	650	○

第 3 表

	番号	重 合 条 件						
		重合開始剤		温 度 (℃)	分散剤 (g)	変性剤の 種類	変 性 剤 使 用 量	
		DSP (g)	APS (g)				初期仕込量 (モル)	途 中 仕 込
								時期(%), 量(モル)
比較例	1	1.0	0.1	85	23	CTFE	0	— 0
	2	1.5	0.15	85	23	CTFE	0	85 0.003
	3	1.5	0.15	85	23	CTFE	0.010	60 0.1
	4	1.5	0.15	85	22	CTFE	0.100	— 0
	5	1.5	0.15	85	23	HFP	0.010	62 0.170

第 4 表

	番号	生 成 物			ペースト押出性能			
		濃 度 (%)	平均粒径 (ミクロン)	変性剤含有量 (重量%)	押出圧力 (kg/cmG)			押出物外観
					絞り比 36	絞り比 910	絞り比 1600	
比較例	1	32.6	0.290	0	20.9	905	(切断)	×
	2	31.0	0.290	0.005	—	800	(切断)	×
	3	30.8	0.240	0.170	21.2	710	(切断)	×
	4	31.3	0.208	0.170	26.7	850	(切断)	×
	5	30.0	0.195	0.104	25.1	588	780	○

第 5 表

	番号	重 合 条 件						
		重合開始剤		温 度 (℃)	分散剤 (g)	変性剤の 種類	変 性 剤 使 用 量	
		DSP (g)	APS (g)				初期仕込量 (モル)	途 中 仕 込
								時期(%）、量(モル)
比較例	6	0	0.10	85	1.5	CTFE	0.046	— 0
	7	0	0.05	85	1.5	CTFE	0	— 0
	8	0	0.05	85	1.5	CTFE	0	— 0

15

16

第 6 表

	番号	生 成 物			ペースト押出性能			
		濃 度 (%)	平均粒径 (ミクロン)	変性剤含有量 (重量%)	押出圧力 (kg/cm ² G)			押出物外観
					絞り比 3 6	絞り比 9 1 0	絞り比 1 6 0 0	
比較例	6	1 1.2	0.1 0 0	4.0	—	—	—	—
	7	2 1.4	0.3 1 2	0.5 1	2 0.5	8 1 9	(切断)	×
	8	2 2.0	0.4 0 0	0.4 7	—	—	(切断)	×

試験例 1

200mm/分の速度でこれを引張りながら引裂き強度を測定した。

実施例4、比較例1および5で得られた重合体粉末について下記条件の下にパイプの押出成型を行ない、成型品の引裂強度を測定した。

第 7 表

重合体粉末を押出助剤として前記と同様「アイソパー-E」17重量部を用い押出速度40mm/分、絞り比274の条件下ペースト押出により内径6mm、外径8mmのパイプを押出し、押出機に接続した焼成炉により380℃で連続的に焼成してパイプ成形品を作成する。

得られたパイプから700mmを切り取り、一端を2分して両切端を引張試験機の固定端に挟み、

重 合 体	引裂き強度 (kg/cm ²)
実施例4のもの	4.0
比較例1のもの	3.2
比較例5のもの	3.1